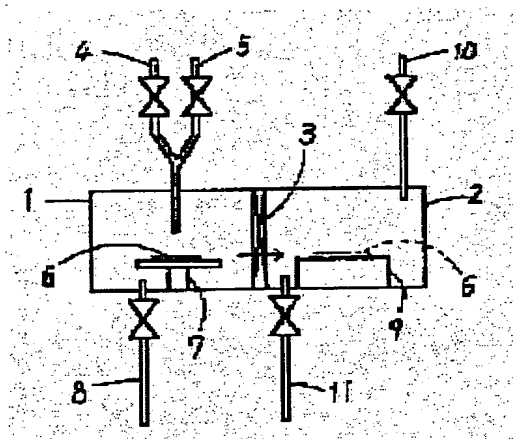


FORMING METHOD FOR SILICON FILM

Abstract of JP10321536

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a silicon film at a high speed and at a low temperature. **SOLUTION:** The silicon film is formed by applying and thermally decomposing the mixture of a solution of higher-order silane and catalysis on a substrate 6. As the higher-order silane, higher-order silane expressed by a general formula of $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ [(n) is an integer of $n \geq 3$] or halogenated higher-order silane expressed by a general formula of $\text{Si}_n\text{H}_{1-m}\text{X}_m$ [X is any one of chlorine, fluorine and iodine on the condition of $1+m=2n+2$, and (n) is an integer of $n \geq 3$] is used. As a catalyst, a substance composed of a material or solution containing nickel, iron, cobalt and platinum is used.



Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-321536

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

Z

C 2 3 C 18/08

C 2 3 C 18/08

18/14

18/14

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

X

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-133185

(22) 出願日

平成9年(1997)5月23日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 山本 浩史

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

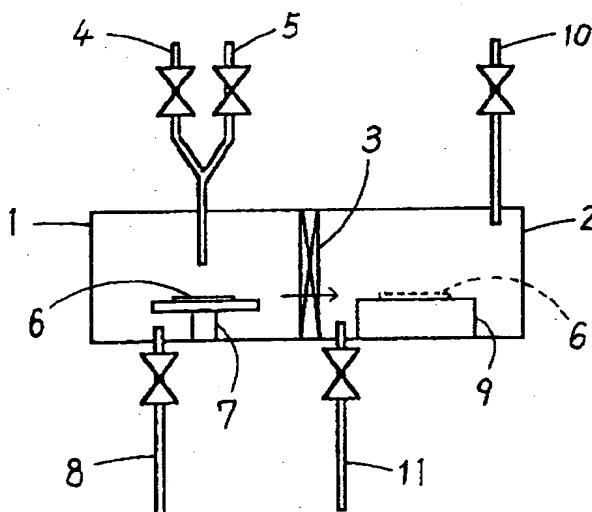
(74) 代理人 弁理士 中村 恒久

(54) 【発明の名称】 シリコン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高速にかつ低温でシリコン膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 高次シランの溶液と触媒との混合物を基板6上に塗布して熱分解し、シリコン膜を形成する。高次シランとしては、一般式 $S_{in}H_{2n+2}$ (n は $n \geq 3$ の整数) で表される高次シラン、または一般式 $S_{in}H_lX_m$ (X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素のいずれかであり、 $l+m=2n+2$ 、 n は $n \geq 3$ の整数) で表されるハロゲン化高次シランを用いる。触媒としては、ニッケル、鉄、コバルトまたは白金の少なくとも一つを含有する物質または溶液からなるものを用いる。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高次シランの溶液と触媒との混合物を熱分解して、シリコン膜を基板上に形成することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 高次シランの溶液と触媒との混合物を400nmより短い波長の光を照射することにより光分解して、シリコン膜を基板上に形成することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 前記高次シランは、一般式 $S_{in}H_{2n+2}$ (n は $n \geq 3$ の整数)で表される高次シラン、または一般式 $S_{in}H_mX_n$ (X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素のいずれかであり、 $1+m=2n+2$ 、 n は $n \geq 3$ の整数)で表されるハロゲン化高次シランであることを特徴とする請求項1または2記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項4】 前記触媒は、ニッケル、鉄、コバルトまたは白金の少なくとも一つを含有する物質または溶液からなることを特徴とする請求項1または2記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項5】 前記触媒の溶媒は、高次シランが可溶でありかつ沸点がシリコン膜の形成時の温度より低い溶媒であることを特徴とする請求項4記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項6】 触媒濃度の大きい混合物を基板上に塗布して結晶核発生層を形成し、この上に触媒濃度の小さい混合物を塗布することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項7】 熱分解または光分解する際に基板に原子状の水素ガスを供給することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池や薄膜ト

ランジスタ等の半導体デバイスに用いられるシリコン膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来より、多結晶シリコン（以下「poly-Si」という。）膜やアモルファスシリコン（以下「a-Si」という。）膜の低温での形成には、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法、熱CVD法または光CVD法等が用いられている。一般に、気相からのプラズマCVD法では、膜の形成速度が遅い、気相中で粉末が発生し装置を汚染する、高周波発生装置等の複雑で高価な装置が必要である等の問題がある。また、気相からの熱CVD法では、高速で数 μm 程度の成膜を行う場合、600℃より高い温度で成膜する必要があり、基板には高価な耐熱性のものを用いなければならない。

【0003】 また、上記の方法他に、ニッケル等の金属を触媒にしてa-Siを低温で固相結晶化させる方法（特開平6-244103号公報参照）もあるが、膜の形成速度が遅いため厚膜の形成には適さない。

【0004】 そこで、これらの欠点を解消する液相からの膜形成方法として、基板に高次シラン液を塗布し紫外光照射により成膜を行う方法（特開平5-144741号公報参照）や、基板に高次シラン液を塗布し昇温過程を含む熱履歴を経ることにより成膜を行う方法（特開平7-267621号公報参照）が提案されている。

【0005】 しかし、これらの方法では、基板の温度を適切な成膜温度に設定すると、高次シランの沸点が低いために（表1参照）、重合が完了する前に高次シランが蒸発し、1 μm より厚い膜の形成や所望の膜厚の調整が困難となる。

【0006】

【表1】

	SiH ₄	Si ₂ H ₆	Si ₃ H ₈	n-Si ₄ H ₁₀	n-Si ₅ H ₁₂	n-Si ₆ H ₁₄	n-Si ₇ H ₁₆
融点(℃)	-185	-132.5	-117.4	-89.9	-72.2	-44.7	-30.1
沸点(℃)	111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

【0007】 一般に、高次シラン液を塗布することにより液相から成膜する方法は、気相から成膜する方法に比べ高速に成膜することができる。しかし、上述のように高次シランは沸点が低いために成膜時に高次シラン液が蒸発し、成膜された膜が塗布膜厚よりかなり薄くなり、任意の膜厚を得ることができない。このため、成膜を高速に行いかつ低温での反応性を向上させることが望まれていた。

【0008】 また、比較的結晶性の良い結晶シリコン膜を高速に形成するには、一般に600℃より高い温度で成膜する必要がある。しかし、例えば、無アルカリガラス等からなる安価な基板を利用しようとするれば、耐熱性

に問題があるため600℃より低い温度で成膜しなければならない。結晶性の良い結晶シリコン膜を得られない。

【0009】 そこで、本発明の目的は、上記問題点に鑑み、デバイスとしての品質を維持した上で、高速にかつ低温でシリコン膜を形成する方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明による課題解決方法は、高次シランの溶液と触媒との混合物を熱分解して、シリコン膜を基板上に形成するものである。また、上記混合物を400nmより短い波長の光を照射することにより光分解して、シリコン膜を基板上に形成するも

のである。

【0011】高次シランとしては、一般式 $S_{in}H_{2n+2}$ (n は $n \geq 3$ の整数)で表される高次シラン、または一般式 $S_{in}H_lX_m$ (X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素のいずれかであり、 $l+m=2n+2$ 、 n は $n \geq 3$ の整数)で表されるハロゲン化高次シランを用いればよい。また、触媒としては、ニッケル、鉄、コバルトまたは白金の少なくとも一つを含有する触媒またはこの触媒の溶液からなるものを用い、溶液の場合、触媒の溶媒は、高次シランが可溶でありかつ沸点がシリコン膜の形成時の温度より低いものであればよい。この方法によれば、触媒の作用によりシランを分解反応させて、従来より高速にかつ低温で所望の厚さのシリコン膜を形成することができる。

【0012】特に、結晶シリコン膜の形成においては、触媒濃度の大きい混合物を基板上に塗布して結晶核発生層を形成し、この上に触媒濃度の小さい混合物を塗布するようにすれば、良好な結晶を成長させることができる。

【0013】また、熱分解または光分解する際に基板に原子状の水素ガスを供給するようにすれば、重合の促進および膜質の向上を図ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0015】本発明によりシリコン膜を形成するには、まず、不活性ガス雰囲気中に置かれたガラス等の基板に高次シランの溶液と触媒との混合物を塗布する。あるいは、高次シランの溶液と触媒の溶液との混合物を塗布するようにしてもよい。

【0016】高次シランとしては、一般式 $S_{in}H_{2n+2}$ (n は $n \geq 3$ の整数)で表されるものが用いられ、具体的には、トリシラン (S_3H_8)、テトラシラン (S_4H_{10})、ペンタシラン (S_5H_{12})、ヘキサシラン (S_6H_{14})、ヘプタシラン (S_7H_{16})、オクタシラン (S_8H_{18})、ノナシラン (S_9H_{20}) 等である。高次シランに代わり、一般式 $S_{in}H_lX_m$ (X は塩素、フッ素、臭素またはヨウ素のいずれかであり、 $l+m=2n+2$ 、 n は $n \geq 3$ の整数)で表される、例えば、塩化ペンタシラン等のハロゲン化高次シランであってもよい。また、高次シランまたはハロゲン化高次シランは2種以上用いてもよい。

【0017】また、触媒としては、ニッケル、鉄、コバルトまたは白金の少なくとも一つを含有する物質あるいはその溶液が用いられ、具体的にはニッケルの有機塩、ハロゲン化塩等の組成にニッケルを含み、有機溶媒に1ppbより多く溶解するものが望ましい。

【0018】ここで、高次シランと触媒とを直接混合することは可能であるが、反応性の高い状態を保持するのは危険であるために、触媒の有機溶媒を用いて導入管中

もしくは基板上で混合させればよい。この場合の有機溶媒は、高次シランが可溶で高次シランとの反応性が低く、沸点が成膜温度より低い、望ましくは使用する高次シランの沸点より低い溶媒である。

【0019】触媒と有機溶媒とはその組み合わせを任意に設定することができるが、触媒の例としてはフッ化ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルまたは炭酸ニッケル等が挙げられる。また、有機溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエンまたはキシレン等の C_aH_b ($5 \leq a \leq 10$, $12 \leq b \leq 24$) で表される炭化水素類やジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール等の $C_aH_bO_c$ ($1 \leq a \leq 8$, $4 \leq b \leq 14$, $1 \leq c \leq 3$) で表されるエーテル類、ケトン類またはアルコール類が挙げられる。

【0020】また、高次シランと触媒との混合液の高次シラン濃度は50重量%より大きい方が好ましい。高次シラン濃度を可能な限り高くすることにより有機溶媒が残留するので、膜中に取り込まれる炭素、酸素の量を少なくすることができる。

【0021】基板上に高次シランを塗布する方法には、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法またはカーテンコート法等がある。一般に用いられているスピコート法の場合、スピナーの回転数は100~10,000rpm、好ましくは300~6,000rpmを用いる。また、このとき、塗布前処理として有機溶媒の沸点より高い温度に加熱して、予め有機溶媒を蒸発させて有機溶媒の除去を行う、あるいは光照射等の方法により一部高次シランを重合させて高次シランの粘度を上昇させる等の処理を行ってもよい。

【0022】次に、加熱による熱分解、あるいは光の照射による光分解等により所定のシリコン膜を形成する。加熱の方法としては、基板を保持する台に備えられたヒーターによる加熱や赤外線ランプによる加熱等がある。また、紫外光の照射による光分解の方法では、ヘリウム、ネオン、アルゴン、窒素または水素等の高次シランとは不活性なガス雰囲気中に行う。照射する光の光源としては、高次シランがエネルギーを吸収して分解するために、波長が400nmより短い紫外光の光源が用いられる。これには、例えば、低圧水銀ランプ光、水素や重水素、あるいはアルゴン、クリプトン、セシウム等の希ガスの放電光、エキシマレーザ光等が用いられる。

【0023】上記の方法を用いると、触媒の作用によりシランを分解反応させて、従来より高速にかつ低温でシリコン膜を形成することができる。この場合、基板温度が約150℃より高いとa-Si膜を得、さらに約500℃より高いとpoly-Si膜を得ることができる。なお、得られるシリコン膜の膜厚は塗布法を選択すること

により、5～50 μm程度まで任意に設定することができる。

【0024】一方、高次シランに混合するニッケルは、シランの分解温度を低下させるように機能するが、半導体材料としては好ましくない。例えば、太陽電池として使用する場合には、膜中のニッケル濃度は $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ より低いことが望ましい。特に、有機溶媒に微量の触媒を溶解させ、高次シランと混合した後のNi/Si比を $10^{-2} \sim 10^{-8}$ 、特に 10^{-5} より小さく調整するのがより好ましい。

【0025】また、結晶シリコン膜の形成時には、成膜初期に存在する結晶核から結晶が成長していくが、結晶核の発生を制御すると結晶性に影響を与えることになる。そこで、図2に示すように、基板A上に触媒濃度の大きい混合液(Ni/Si $\geq 10^{-5}$)を塗布して第1塗布層B(結晶核発生層)を形成し、結晶核を生成する。次に、第1塗布層Bの上に触媒濃度の小さい混合液(Ni/Si $< 10^{-5}$)を塗布し、第2塗布層Cを形成する。これにより、矢印方向への結晶成長の核となる部分を第1塗布層Bの内部に制限でき、結晶性の向上を図ることができる。

10

【0026】さらに、高温での成膜時には水素の脱離により欠陥が生じるため、昇温時に0.01～10 Torr程度まで減圧を行い、基板に原子状の水素ガスを供給する。この原子状の水素を得るには、例えば、水素ガスをマイクロ波等の高周波放電により得る方法、水素ガスに紫外線等の高エネルギー線を照射することにより得る方法、タングステン等の金属を加熱し、その表面との接触により得る方法等がある。これらの方法により、重合の促進および膜質の向上を図ることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の方法を実施してシリコン膜を形成した実施例および比較例を説明する。各実施例、比較例で成膜された膜の物性について以下に示す測定を行い、この測定結果を表2に示す。

【0028】1. 光導電率(A.M. 1.5、100mW照射)

2. 暗導電率

3. 光学ギャップ

【0029】

【表2】

	触媒		コート条件	膜質			
	濃度 (ppm)	量 (ml)		膜厚 (Å)	光導電率 (S/cm)	暗導電率 (S/cm)	光学ギャップ(eV)
実施例1	0.36	0.1	300rpm、10秒	1000	5×10^{-8}	5×10^{-10}	1.65
実施例2	0.36	0.1	300rpm、10秒	800	2×10^{-8}	1×10^{-10}	1.25
実施例3	0.36	0.1	300rpm、10秒	1400	2×10^{-8}	2×10^{-10}	1.63
実施例4-1	36	1.0	2000rpm、10秒	—	—	—	—
実施例4-2	0.36	0.1	100rpm、3秒	4500	3×10^{-8}	8×10^{-10}	1.20
実施例5	0.36	0.1	300rpm、10秒	1500	3×10^{-8}	3×10^{-10}	1.70
実施例6	0.36	0.1	300rpm、10秒	700	3×10^{-8}	1×10^{-10}	1.72
実施例7	0.36	0.1	スプレーコート	15000	5×10^{-8}	4×10^{-10}	1.64
比較例1	—	—	300rpm、10秒	成膜不可			
比較例2	—	—	300rpm、10秒	1000	5×10^{-8}	1×10^{-8}	1.50

【0030】<実施例1>図1に、実施例1の実験装置の構成を示す。この実験装置は、塗布室1および成膜室2を備え、これらはゲートバルブ3を介してつながっている。塗布室1には、高次シランの溶液を滴下させるための滴下ライン4、触媒の溶液を滴下させるための滴下ライン5、基板6を保持し図示しないモータにより回転されるスピンのコーター7および排気ライン8が備えられている。滴下ライン4、5はラインの途中で結合されており、1本のラインとして塗布室1に導かれている。また、成膜室2には、基板6を加熱するための加熱ヒーター9、不活性ガス等を供給するためのガス供給ライン10および排気ライン11が備えられている。

40

【0031】この実施例では、高次シランとしてペンタ

50

シラン(SiH_5)を用い、触媒としてフッ化ニッケルをジエチルエーテルに溶解したものを用いた。

【0032】以下、シリコン膜の形成手順を説明する。塗布室1において、基板6にペンタシランの溶液を滴下ライン4から0.5ml滴下し、フッ化ニッケルの溶液を滴下ライン5から0.05～0.5ml滴下させた。そして、スピンのコーター7を所定の回転数または所定の時間回転させて、塗布膜の形成を行った。なお、このときのペンタシラン1mlに混合するフッ化ニッケルの溶液およびスピンのコーターの各条件を表2に示す。

【0033】次に、成膜室2を 1×10^{-6} Torrまで真空排気後、ガス供給ライン10からヘリウムガスを760 Torrまで導入した。基板6を成膜室2にゲートバル

ブ3を通して移動後、ヘリウムガスを0.5 l/min導入しながら、基板6を加熱ヒーター9で毎分100℃の割合で200℃になるまで昇温し、20分間基板温度を保持して基板6上にa-Si膜を形成した。

【0034】＜実施例2＞基板6を加熱ヒーター9で毎分100℃の割合で500℃になるまで昇温し、60分間加熱した他は実施例1と同じにして、poly-Si膜を形成した。

【0035】＜実施例3＞高次シランとして塩化ペンタシランを用いた他は実施例1と同じにして、a-Si膜を形成した。

【0036】＜実施例4＞図2に示すように、触媒濃度の大きい混合物を塗布し第1塗布層Bを形成して、毎分100℃の割合で500℃になるまで昇温し、10分間加熱して結晶核を形成した（表2では実施例4-1参照）。さらに、100℃より低い温度になるまで基板Aを冷却後、触媒濃度の小さい混合物を塗布し第2塗布層Cを形成し、毎分100℃の割合で500℃になるまで昇温し、60分間加熱した（表2では実施例4-2参照）他は実施例1と同じにして、結晶性の良い結晶シリコン膜を形成した。

【0037】＜実施例5＞図3に示すように、熱分解する代わりに、成膜室2に光源として低圧水銀ランプ12を設けた実験装置を用いて、低圧水銀ランプ12から波長が400nmより短い光を照射して光分解をした他は実施例1と同じにして、a-Si膜を形成した。

【0038】＜実施例6＞図4に示すように、成膜室2に水素ガス導入ライン13とそのライン13の途中に設けられたマイクロ波発生室14とを備えた実験装置を用いて、昇温時に1 Torrまで減圧を行い、マイクロ波発生室14から発生するマイクロ波でエネルギーが与えられた原子状の水素ガスを基板6上に供給した他は実施例1と同じにして、a-Si膜を形成した。

【0039】＜実施例7＞図5に示すように、滴下ライン4、5の塗布室1側先端にスプレーガン15を設けた実験装置を用いて、スプレーガン15で溶液を放射することによるスプレーコート法によって塗布した他は実施例1と同じにして、a-Si膜を形成した。

【0040】＜比較例1＞触媒を混合せずに高次シランの溶液のみを塗布した他は実施例1と同じにしたが、シリコン膜は形成されなかった。

【0041】＜比較例2＞触媒を混合せずに高次シランの溶液のみを塗布した他は実施例2と同じにして、a-Si膜を形成した。

【0042】以上の結果から、比較例1、2のように触媒を混合しない場合には、成膜温度が約200℃ではシ

リコン膜は形成されず、成膜温度が約500℃ではa-Si膜が形成された。これに対し、特に実施例2では比較例2と同じ成膜条件において、触媒の作用によりpoly-Si膜が形成され、導電率が向上し光学ギャップが減少した。また、実施例4では結晶化が促進されて結晶性の良好なシリコン膜が形成され、導電率および光学ギャップが向上した。

【0043】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で上記実施形態に多くの修正および変更を加え得ることができる。

【0044】

【発明の効果】以上のように、この発明によると、高次シランの溶液と触媒とを混合させて熱分解または光分解することにより、触媒の作用によって従来より高速にかつ低温でa-Si膜、poly-Si膜または結晶性の良好な結晶シリコン膜を形成することができる。

【0045】また、この方法により成膜温度が低温化されることにより、安価な基板を採用することができる。

【0046】特に、結晶シリコン膜の形成においては、触媒濃度の大きい混合物を基板上に塗布して結晶核発生層を形成し、この上に触媒濃度の小さい混合物を塗布するようにすれば、結晶シリコン膜の結晶性の向上を図ることができる。

【0047】また、熱分解または光分解する際に基板に原子状の水素ガスを供給するようにすれば、重合の促進および膜質の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシリコン膜の形成方法に係る実験装置の構成を示す図

【図2】結晶シリコン膜の断面図

【図3】実施例5の実験装置の構成を示す図

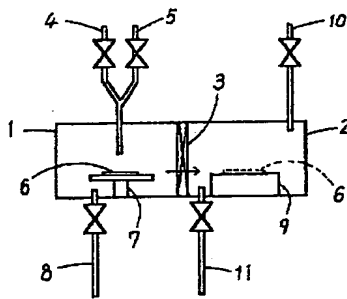
【図4】実施例6の実験装置の構成を示す図

【図5】実施例7の実験装置の構成を示す図

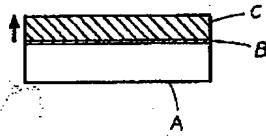
【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 塗布室 |
| 2 | 成膜室 |
| 4 | 高次シラン溶液の滴下ライン |
| 5 | 触媒溶液の滴下ライン |
| 9 | 加熱ヒーター |
| 12 | 低圧水銀ランプ |
| 13 | 水素ガス導入ライン |
| 14 | マイクロ波発生室 |
| A | 基板 |
| B | 第1塗布層 |
| C | 第2塗布層 |

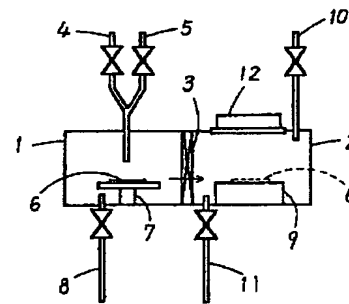
【図1】



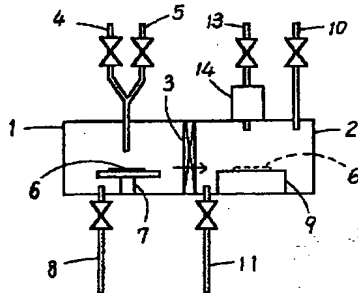
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

